

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication **08-027694**

number :

(43)Date of **30.01.1996**

publication of
application :

(51)Int.Cl. **D21H 19/38**

C09C 1/02

C09C 3/06

(21)Application **06-160002**
number :

(22)Date of **12.07.1994**
filing :

(71)Applicant : **MITSUBISHI PAPER MILLS LTD**

(72)Inventor : **SUGIYAMA TAKEO
NAKAMURA HISASHI
SASAKI FUJIO**

(54) PRODUCTION OF MAT COATED PAPER FOR GRAVURE PRINTING

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a mat coated paper for gravure printing, having high ink luster, extremely few missing dots and excellent reproducibility of half-tone dots.

CONSTITUTION: In the mat coated paper for gravure printing having $\leq 40\%$ luster of white paper, the blended amount of aggregating light calcium carbonate in a shape of secondary particles having $\geq 1.3\mu$ average particle diameter and heavy calcium carbonate having $\geq 2.0\mu\text{m}$ average particle diameter is 50-90 pts.wt. based on 100 pts.wt. of pigment, and the blending ratio of the aggregating light calcium carbonate light and the heavy calcium carbonate is 1:1-1:8. Paper is coated with a coating solution comprising the aggregating light calcium carbonate and the heavy calcium carbonate, having $\geq 60\%$ solution concentration, by a blade coater and subjected to super calender treatment. The volume of the whole void having $\leq 0.5\mu\text{m}$ diameter of the coated surface of the paper measured by the method of mercury penetration is $\geq 0.05\text{ml/g}$.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The manufacture approach of the lusterless coated paper for gravures characterized by ***** whose rates of a compounding ratio of this coherent precipitated calcium carbonate and whiting the coherent precipitated calcium carbonate of the aggregated particle configuration whose mean particle diameter is 1.3 micrometers or more, and the loadings of the whiting whose mean particle diameter is 2.0 micrometers or more are 50 - 90 weight sections to the pigment 100 weight section, and are 1:1-1:8 in the lusterless coated paper for gravures whose blank paper gloss is 40% or less.

[Claim 2] The manufacture approach of the lusterless coated paper for gravures according to claim 1 that the volume of all openings with a diameter of 0.5 micrometers or less which measured the liquid concentration of the coating liquid containing this coherent precipitated calcium carbonate and whiting the blade coating machine at 60% or more by the mercury douche close method of the coated layer side after spreading and supercalender processing is 0.05 or more ml/g.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the lusterless coated paper for gravures, and its manufacture approach.

[0002]

[Description of the Prior Art] From before, pigment coated paper has smooth nature and high gloss as compared with non-applied paper of fine quality, and since the absorptivity of ink is uniform, it is used as a print sheet. Especially visualization of recent years and printed matter progresses, the demand to a print sheet is also diversified, further, a printing method is also crossed to varieties, such as gravure, rotary offset, and sheet offset, and development of a print sheet with the property which suited each printing method is progressing.

[0003] Since there is no feeling of a flash of a field and it is easy to read when being used as a duty form at the same time lusterless coated paper has low blank paper gloss and it gives decent sensibility to the bottom of such a situation as compared with the coated paper which has high blank paper gloss, also compared with the former, it is used widely in recent years.

[0004] On the other hand, since gravure shifts to edit of a photograph subject from edit of an alphabetic character subject with the advent of a weekly pictorial magazine, they are increasingly used at the effective point about the repeatability of a manuscript. [many]

[0005] Moreover, the all glossy magazine has been increasing to whose style which offset printing and a frontispiece called gravure and the text called [the cover] Toppan Printing having been common conventionally. For this reason, in order to obtain the readability of the text, and the clearness of a frontispiece recently, the lusterless coated paper for gravures has come to be used.

[0006] Printing beautiful in that there is a place which will not contact if there is also a place which it is required for a paper front face to be smooth in order to transfer to homogeneity on paper smoothly under pressurization of the ink with which gravure gave ink first to the whole version and then scraping and a crevice were covered in ink other than the streak section by the doctor, and irregularity is in the paper itself, and contacts ink cannot be performed. The sea damaged terms first required of a gravure form from this are smooth nature.

[0007] The smooth nature said here is the smooth nature in the condition of having been compressed under this printing pressure since gravure was performed under strong printing pressure compared with other printings, and it is also called the so-called dynamic smooth nature. Therefore, cushioning properties are required for paper. In order to raise cushioning properties conventionally, use of high ash content stencil paper, and use of grand pulp and MEKAPARUPU Use of the whiting which has (for example, JP,63-27480,A) and specific particle size distribution Use of (for example, JP,4-18077,B) and the cube form calcium carbonate which performs wet-grinding processing and has a specific grain size In the examination from (for example, JP,1-22400,B) and a latex, or it lowers Tg, it corresponds using an alkali induction mold (for example, JP,56-63096,A, JP,56-70071,A, and JP,61-55290,A) etc. Furthermore, in order to raise smooth nature, performing supercalender processing quite stronger than usual is also performed, but in the case of lusterless coated paper, the problem that suppressing blank paper gloss cannot be finished produces strong supercalender processing while it causes operable problems, such as roll dirt of a calender.

[0008] On the other hand, the pigment with which lusterless coated paper is used from even ** being [*****] needed in blank paper gloss does not obtain a colander from the pigment used by the usual gloss object using a far coarse object, but since finishing after the coating becomes slight, sufficient smooth nature is difficult to get, and tends [further] to cause generating of a missing dot in connection with this. For this reason, the actual condition is that that to which the lusterless coated paper for gravures is fully satisfied is not obtained.

[0009]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention has high ink gloss, and moreover there are very few missing dots, and it is obtaining the lusterless coated paper for gravures excellent in halftone dot repeatability.

[0010]

[Means for Solving the Problem] In the lusterless coated paper for gravures whose blank paper gloss is

40% or less, the coherent precipitated calcium carbonate of the aggregated particle configuration whose mean particle diameter is 1.3 micrometers or more, and the loadings of the whiting whose mean particle diameter is 2.0 micrometers or more are 50 - 90 weight sections to the pigment 100 weight section, and the rate of a compounding ratio of this coherent precipitated calcium carbonate and whiting sets this invention to 1:1-1:8. Furthermore, it is reached when the volume of all openings with a diameter of 0.5 micrometers or less measured by the mercury douche close method of the coated layer side after spreading and supercalender processing makes liquid concentration of the coating liquid containing this coherent precipitated calcium carbonate and whiting 0.05 or more ml/g by the blade coating machine at 60% or more.

[0011] Hereafter, this invention is explained in full detail. In case the coherent precipitated calcium carbonate used by this invention compounds precipitated calcium carbonate, it is the aggregated particle object which made the primary particle of a particle condense, and the precipitated calcium carbonate of a primary particle condenses this coherent precipitated calcium carbonate at random. For this reason, a fine opening exists between primary particles and an opening increases also in the whole coated layer. When this invention person etc. used for the lusterless coated paper for gravures the object which has a specific particle size of the coherent precipitated calcium carbonate of such an aggregated particle configuration, absorptivity of the ink at the time of gravure was good, there were few missing dots also in comparatively low smooth nature, and he checked acquiring the outstanding gravure fitness here. As an approach of obtaining such coherent precipitated calcium carbonate more concretely, it can obtain by carrying out **** accommodation of concentration, temperature, the amount of carbon-dioxide-gas entrainments, etc. of calcium-hydroxide water suspension by the reaction of calcium-hydroxide water suspension and lime calcination kiln exhaust gas, and the obtained calcium carbonate is measured by the light transmission type particle-size-distribution measuring device (Seishin Enterprise make: SHC5000). Here, if a supercalender is weakened in order not to obtain a feeling of a mat since blank paper gloss has too high mean particle diameter in less than 1.3 micrometers, but to acquire desired blank paper gloss, a missing dot will get worse extremely.

[0012] In this invention, the whiting whose mean particle diameter is 2.0 micrometers or more is used with the above-mentioned coherent precipitated calcium carbonate. processing [Sand grinder] further as an approach of obtaining this specific mean particle diameter, although the whiting used by this invention generally grinds rough with dry type thru/or wet with mechanical means, such as a crusher, a hammer mill, a micro mill, a ball mill, JIETOMIRU, and a sand mill, and a slurry or dry type powder is obtained by a classification etc. -- a desired object -- profit -- things are made. Here, in less than 2.0 micrometers, like the calcium carbonate with the above-mentioned mean particle diameter of whiting, since blank paper gloss is too high, a desired feeling of a mat is not obtained.

[0013] Although not both calcium carbonates are carrying out especially limitation about the upper limit in this invention, when too much large, or blank paper gloss is too low and it is hard coming to come out ink gloss, the water retention of application liquid falls and it becomes easy to produce an operability top trouble. Moreover, since cohesive force becomes weak and particle size distribution stop being stabilized by it when coherent precipitated calcium carbonate becomes not much large, its 5 micrometers or less are preferably desirable.

[0014] 50-90 weight section combination of the loadings of the coherent precipitated calcium carbonate used by this invention and whiting is carried out to the pigment 100 weight section. Here, blank paper gloss has too high loadings in under 50 weight sections, and when exceeding 90 weight sections, a result [that ink gloss is low even if it blends a satin, a kaolin, etc. to which ink gloss tends to discover the remaining pigments although blank paper gloss can be greeted low] which elapses, prints and is inferior in a feeling of a riser is brought.

[0015] Furthermore, it is necessary to set the rate of a compounding ratio of coherent precipitated calcium carbonate and whiting to 1:1-1:8 in the sum total loadings 50 of both calcium carbonates - 90 weight sections. Here, when the rate of a compounding ratio is except 1:1 - 1:8, as explained also in advance, blank paper gloss is too high, or even if blank paper gloss is able to greet low, a result which ink gloss cannot discover easily is brought. Furthermore, that generating of a missing dot increases etc. does not have proper ***** of gravure. Originally, about ink gloss and a missing dot, the direction with many [particle diameter / particle diameter is fine and] amounts of openings improves. Although it is more effective to increase the rate of a compounding ratio of coherent precipitated calcium carbonate rather than whiting to make these physical properties raise a ** sake, in order to greet blank paper gloss to 40% or less, it is necessary to make [more / to some extent] the rate of a compounding ratio of whiting. And

this invention person etc. found out that this rate of an optimal compounding ratio was 1:1-1:8.

[0016] It is necessary to apply the liquid concentration of coating liquid by the blade coating machine at 60% or more in this invention. In order that the liquid concentration of coating liquid may blend many coherent precipitated calcium carbonate and whiting at less than 60%, water retention tends to fall, smooth nature falls that it is finally hard to be crushed by the supercalender, and a missing dot gets worse. For this reason, about liquid concentration, it must be made high concentration as much as possible.

[0017] In this invention, it is characterized by making it as the spreading desiccation back by the blade coating machine, making blank paper gloss into 40% or less by supercalender processing, and the volume of all openings with a diameter of 0.5 micrometers or less further measured by the mercury douche close method considering as 0.05 or more ml/g. In order to obtain a target feeling of a mat, it is preferably [30% or less of] desirable 40% or less in blank paper gloss after supercalender processing, but in order to acquire gravure fitness with a still better missing dot here, the volume of all openings with a diameter of 0.5 micrometers or less measured by the mercury douche close method is 0.05 or more ml/g.

[0018] Printing beautiful in that there is a place which will not contact if there is also a place which it is required for a paper front face to be smooth in order to transfer to homogeneity on paper smoothly under pressurization of the ink with which gravure gave ink first to the whole version as explained also in advance, and then scraping and a crevice were covered in ink other than the streak section by the doctor, and irregularity is in the paper itself, and contacts ink cannot be performed. Therefore, by the approach of measuring smooth nature like a SUMU star smoothness sensor or the Beck smoothness sensor according to the stage of the outflow of air, it could not declare that actual gravure has strong correlation, but the direction of a mercury douche close method checked that it was more close to the relation between the paper at the time of gravure, and ink so that this invention might prescribe rather. that is, when the volume of all openings with a diameter of 0.5 micrometers or less measured by the mercury douche close method is less than 0.05 ml/g, it cannot be alike, and the good gravure fitness of a missing dot cannot be acquired.

[0019] Concretely, in order for the volume of all openings with a diameter of 0.5 micrometers or less measured by the mercury douche close method to make it 0.05 or more ml/g, as previously explained besides considering as strong supercalender processing, coating liquid is high-concentration-ized as much as possible here. the ratio of coherent precipitated calcium carbonate is gathered within limits which make blank paper gloss 40% or less from a combination side, or a particle pigment is used together -- or these -- ***** -- it is attained by things.

[0020] Although characterized by using coherent precipitated calcium carbonate and whiting in this invention, as other pigments, a kaolin, clay, a satin white, an aluminum hydroxide, a zinc oxide, a barium sulfate, a calcium sulfate, a silica, the activated clay, a lake, a plastics pigment, etc. are mentioned within the limits of the formula of this invention. Of course, the calcium carbonate except this invention prescribing may be used.

[0021] As a binder used for this invention, a styrene butadiene system, Vinyl acetate acrylic, ethylene and a vinyl acetate system, a butadiene methyl methacrylic system, Various copolymers, such as a vinyl acetate butyl acrylate system, polyvinyl alcohol, Synthetic system adhesives, such as a maleic-anhydride copolymer, isobutene and a maleic-anhydride copolymer, and an acrylic acid, a methyl methacrylate system copolymer, Adhesives generally known, such as natural system adhesives, such as oxidized starch, etherification starch, esterification starch, cold-water soluble starch obtained by carrying out flash plate dry cleaning of enzyme denaturation starch or them, casein, and soybean protein, are mentioned, and these may be used together.

[0022] Moreover, the various assistants blended with the usual pigments for coated paper, such as a thickener, a water retention agent, a deck-watertight-luminaire-ized agent, and a coloring agent, can use it suitably if needed. In this invention, the coating liquid which uses a pigment as a principal component is the liquid water was made to dissolve or distribute with a pigment, a binder, and other additives, and the last liquid concentration says 60% of the weight or more of a thing.

[0023] It is mixed and used by the ratio of arbitration and the pulp constituent which added usual loading material, paper reinforcing agent and yield improver for paper manufacture, a usual sizing compound, etc. if needed is milled with that the waste paper pulp which deinks the newspaper, magazine, etc. containing a mechanical-pulp chemical pulp and these as stencil paper used by this invention, and is obtained is independent, or the usual paper machine which has a single wire or a twin wire.

[0024]

[Function] When the volume of all openings with a diameter [back / spreading] of 0.5 micrometers or less which measured by the blade coating machine and measured the liquid concentration of the coating liquid using the coherent precipitated calcium carbonate and whiting which have a specific particle size by the mercury douche close method of a coated layer side supercalender processing at 60% or more considers as 0.05 or more ml/g, ink gloss is high, moreover, there are very few missing dots and the lusterless coated paper for gravures excellent in halftone dot repeatability is obtained.

[0025]

[Example] Although an example explains this invention to a detail further, this invention is not limited to this. In addition, each the section and % which are shown below are weight criteria.

[0026] The following coating liquid combination (the loadings =70 section of coherent precipitated calcium carbonate and whiting, a compounding ratio = 1:1.8) was adjusted to the paper of fine quality of example 1 marketing at 62% so that the coverage of a bone dry might serve as surface 13 g/m² and rear-face 15 g/m², and double spread was carried out to it by part for 800m/in spreading rate using the blade coating machine.

<Coating liquid combination> - coherent precipitated calcium carbonate (mean particle diameter of 1.5 micrometers) : The 25.0 sections - whiting (mean particle diameter of 2.5 micrometers) : The 45.0 sections The 2nd class kaolin of - marketing (Huber hide lath pass) : The 30.0 sections - marketing phosphorylation starch (MS4600 by the Japanese food-processing company) : The 4.0 sections - marketing SBR latex (Asahi Chemical Co., Ltd. make L-1795) : The 13.0 sections - marketing polyacrylic acid system dispersant (Toagosei Aron T40) : The 0.1 sections - sodium hydroxide : The 0.1 sections [0027] Next, this coated paper was processed by the supercalender so that blank paper gloss might become 40% or less, and the lusterless coated paper for gravures made into the purpose was obtained. The volume of all openings with a diameter of 0.5 micrometers or less was measured for the obtained coated paper made in the Shimazu work place 'auto pore 9220 mold', the amount of openings was calculated, and the result was shown in the table.

[0028] In example 2 example 1, it carried out by the completely same approach as an example 1 except setting mean particle diameter of coherent precipitated calcium carbonate to 1.3 micrometers.

[0029] In example 3 example 1, it carried out by the completely same approach as an example 1 except setting mean particle diameter of whiting to 2.0 micrometers.

[0030] In example 4 example 1, the loadings of coherent precipitated calcium carbonate were performed by the completely same approach as an example 1 except making the loadings of the 15 sections and whiting into the 35 sections (the loadings =50 section of coherent precipitated calcium carbonate and whiting, a compounding ratio = 1:2.3), and making a kaolin into the 50 sections.

[0031] In example 5 example 1, the loadings of coherent precipitated calcium carbonate were performed by the completely same approach as an example 1 except making the loadings of the 35 sections and whiting into the 55 sections (the loadings =90 section of coherent precipitated calcium carbonate and whiting, a compounding ratio = 1:1.6), and making a kaolin into the ten sections.

[0032] In example 6 example 1, the loadings of coherent precipitated calcium carbonate were performed by the completely same approach as an example 1 except making the loadings of the 35 sections and whiting into the 35 sections (the loadings 70 section of coherent precipitated calcium carbonate and whiting, a compounding ratio = 1:1).

[0033] In example 7 example 1, the loadings of coherent precipitated calcium carbonate were performed by the completely same approach as an example 1 except making the loadings of the ten sections and whiting into the 80 sections (the loadings =90 section of coherent precipitated calcium carbonate and whiting, a compounding ratio = 1:8.0), and making a kaolin into the ten sections.

[0034] In example of comparison 1 example 1, it carried out by the completely same approach as an example 1 except setting mean particle diameter of coherent precipitated calcium carbonate to 1.1 micrometers.

[0035] In example of comparison 2 example 1, it carried out by the completely same approach as an example 1 except setting mean particle diameter of whiting to 1.7 micrometers.

[0036] In example of comparison 3 example 1, the loadings of coherent precipitated calcium carbonate were performed by the completely same approach as an example 1 except making the loadings of the 39 sections and whiting into the 31 sections (the loadings 70 section of coherent precipitated calcium carbonate and whiting, a compounding ratio = 1:0.8).

[0037] In example of comparison 4 example 1, the loadings of coherent precipitated calcium carbonate were performed by the completely same approach as an example 1 except making the loadings of the



seven sections and whiting into the 63 sections (the loadings 70 section of coherent precipitated calcium carbonate and whiting, a compounding ratio = 1:9.0).

[0038] In example of comparison 5 example 1, the loadings of coherent precipitated calcium carbonate were performed by the completely same approach as an example 1 except making the loadings of the 39 sections and whiting into the 31 sections (the loadings =70 section of coherent precipitated calcium carbonate and whiting, a compounding ratio = 1:0.8).

[0039] In example of comparison 6 example 1, the loadings of coherent precipitated calcium carbonate were performed by the completely same approach as an example 1 except making the loadings of the seven sections and whiting into the 63 sections (the loadings =70 section of coherent precipitated calcium carbonate and whiting, a compounding ratio = 1:9.0).

[0040] Comprehensive evaluation was checked and carried out about the following items [coated paper / for printing / which was obtained in the evaluation approach example and the example of a comparison / pigment]. A result is shown in Table 1 and 2.

[0041] 1) Blank paper gloss (%)

According to JIS-P8142, it measured at the include angle of 75 degrees using a Murakami style glossmeter.

[0042] 2) Printing gloss (%)

It measured at the include angle of 60 degrees after sepia printing using a Murakami style glossmeter with the Printing Bureau mold gravure testing machine.

[0043] 3) Missing dot (%)

The Printing Bureau mold gravure testing machine estimated the rate of a missing dot of a halftone dot 10% after sepia printing with the naked eye. It is so good that a numeric value is small.

[0044] (5) The volume of all openings with a diameter of 0.5 micrometers or less was measured made in the amount Shimazu work place of openings 'auto pore 9220 mold'.

[0045] 6) Comprehensive evaluation synthesis evaluation was synthetically judged based on the above-mentioned five items. a valuation basis -- O -- very excellent ** O excellent -- it was a little problematic, and considered as those with x problem, more than O was made into the level accepted satisfactory also in a commercial scene, and it considered as success. An example is shown in Table 1 and the example of a comparison is shown for the above evaluation result in Table 2.

[0046]

[Table 1]

[0047]

[Table 2]

[0048]

[Effect of the Invention] Like [it is ***** from the above-mentioned example, and], like this invention, in the lusterless coated paper for gravures whose blank paper gloss is 40% or less, the coherent precipitated calcium carbonate of the aggregated particle configuration whose mean particle diameter is 1.3 micrometers or more, and the loadings of the whiting whose mean particle diameter is 2.0 micrometers or more are 50 - 90 weight sections to the pigment 100 weight section, and the rate of a compounding ratio of this coherent precipitated calcium carbonate and whiting sets to 1:1-1:8. Furthermore, it is reached when the volume of all openings with a diameter of 0.5 micrometers or less measured by the mercury douche close method of the coated layer side after spreading and supercalender processing makes liquid concentration of the coating liquid which consists of this coherent precipitated calcium carbonate and whiting 0.05 or more ml/g by the blade coating machine at 60% or more.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-27694

(43) 公開日 平成8年(1996)1月30日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
D 2 1 H 19/38				
C 0 9 C 1/02	P A A			
3/06				
			D 2 1 H 1/ 22	B
			審査請求 未請求 請求項の数2	O L (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平6-160002	(71) 出願人	000005980 三菱製紙株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号
(22) 出願日	平成6年(1994)7月12日	(72) 発明者	杉山 武夫 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱製紙株式会社内
		(72) 発明者	中村 久 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱製紙株式会社内
		(72) 発明者	佐々木 不二男 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱製紙株式会社内

(54) 【発明の名称】 グラビア印刷用艶消し塗被紙の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 本発明の目的は、インキ光沢が高く、しかもミッシングドットが極めて少なく、網点再現性に優れたグラビア印刷用艶消し塗被紙を得ることである。

【構成】 本発明は、白紙光沢が40%以下であるグラビア印刷用艶消し塗被紙において、平均粒子径が1.3 μm 以上である二次粒子形状の凝集性軽質炭酸カルシウムと平均粒子径が2.0 μm 以上である重質炭酸カルシウムの配合量が顔料100重量部に対し50~90重量部であり、且つ該凝集性軽質炭酸カルシウムと重質炭酸カルシウムの配合比率が1:1~1:8とするものである。さらには、該凝集性軽質炭酸カルシウムと重質炭酸カルシウムからなる塗布液の液濃度を60%以上でブレードコーターにより塗布後、スーパーカレンダー処理後の塗布面の水銀圧注入法により測定した直径0.5 μm 以下の全空隙の容積が0.05 ml/g以上とすることによって達せられる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 白紙光沢が40%以下であるグラビア印刷用艶消し塗被紙において、平均粒子径が $1.3\mu\text{m}$ 以上である二次粒子形状の凝集性軽質炭酸カルシウムと平均粒子径が $2.0\mu\text{m}$ 以上である重質炭酸カルシウムの配合量が顔料100重量部に対し50～90重量部であり、且つ該凝集性軽質炭酸カルシウムと重質炭酸カルシウムの配合比率が1:1～1:8であることを特徴とするグラビア印刷用艶消し塗被紙の製造方法。

【請求項2】 該凝集性軽質炭酸カルシウムと重質炭酸カルシウムを含有する塗布液の液濃度を60%以上でブレードコーターにより塗布後、スーパーカレンダー処理後の塗層面の水銀圧注入法により測定した直径 $0.5\mu\text{m}$ 以下の全空隙の容積が 0.05ml/g 以上である請求項1記載のグラビア印刷用艶消し塗被紙の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、グラビア印刷用艶消し塗被紙及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来より顔料塗被紙は、未塗布の上質紙と比較して平滑性、光沢が高く、インクの吸収性が均一であるため、印刷用紙として用いられている。特に近年、印刷物の視覚化が進み、印刷用紙に対する要求も多様化してきており、さらに、印刷方式もグラビア、輪転オフセット、枚葉オフセット等多種にわたり、それぞれの印刷方式に適合した特性を持つ印刷用紙の開発が進んでいる。

【0003】このような状況下において、艶消し塗被紙は白紙光沢が低く、高い白紙光沢を有する塗被紙に比較して、上品な感じを与えると同時に本分用紙として用いられる場合は面のギラツキ感がなく読み易いため、近年従来にも増して広く利用されている。

【0004】一方、グラビア印刷は写真週刊誌の出現により文字主体の編集から写真主体の編集へと移行することから、原稿の再現性で有効な点で多く用いられるようになってきている。

【0005】また、従来は表紙がオフセット印刷、口絵がグラビア印刷、本文が凸版印刷といったスタイルが一般的であったのに対して、オールグラビア誌が増加してきている。このため、最近では本文の読み易さと、口絵の鮮明さを得るためにグラビア印刷用艶消し塗被紙が使われるようになってきた。

【0006】グラビア印刷は、まず版全体にインキを与え、次にドクターで画線部以外のインキを掻き取り、凹部に溜まったインキを加圧下で紙にスムーズに、且つ均一に転移するためには紙表面が滑らかであることが必要で、紙自体に凹凸があり、インキに接触するところもあれば、接触しない所もあるというのでは綺麗な印刷はできない。このことより、まずグラビア印刷用紙に要求さ

れる品質条件は平滑性である。

【0007】ここで言う平滑性とは、グラビア印刷は他の印刷に比べ、強印圧下で行われるので、この印圧下で圧縮された状態での平滑性であり、いわゆる動的平滑性ともいわれるものである。そのために紙にクッション性が必要である。従来は、クッション性を向上させるために、高灰分原紙の使用やグランドパルプ及びメカパルプの使用（例えば、特開昭63-27480号公報）、特定の粒度分布を有する重質炭酸カルシウムの使用（例えば、特公平4-18077号公報）、湿式粉碎処理を施し特定の粒度を有する立方炭酸カルシウムの使用（例えば、特公平1-22400号公報）、ラテックスからの検討ではTgを下げるあるいはアルカリ感応型を用いる（例えば、特開昭56-63096号公報・特開昭56-70071号公報・特開昭61-55290号公報）等に対応してきている。さらには、平滑性を向上させるため通常よりもかなり強いスーパーカレンダー処理を施すことも行われるが、強スーパーカレンダー処理はカレンダーのロール汚れ等の操作性の問題を引き起こすとともに、艶消し塗被紙の場合、白紙光沢を抑えきれないという問題が生じる。

【0008】一方、艶消し塗被紙は、白紙光沢を抑えることが必要になることから、使用される顔料は、通常の光沢物で用いられる顔料より、はるかに粗い物を用いざるを得ず、さらにその塗工後の仕上げは、軽度になるために十分な平滑性が得難く、これに伴いミッシングドットの発生を引き起こし易い。このため、グラビア印刷用艶消し塗被紙を、十分に満足させるものが得られていないのが実状である。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、インキ光沢が高く、しかもミッシングドットが極めて少なく、網点再現性に優れたグラビア印刷用艶消し塗被紙を得ることである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、白紙光沢が40%以下であるグラビア印刷用艶消し塗被紙において、平均粒子径が $1.3\mu\text{m}$ 以上である二次粒子形状の凝集性軽質炭酸カルシウムと平均粒子径が $2.0\mu\text{m}$ 以上である重質炭酸カルシウムの配合量が顔料100重量部に対し50～90重量部であり、且つ該凝集性軽質炭酸カルシウムと重質炭酸カルシウムの配合比率が1:1～1:8とするものである。さらには、該凝集性軽質炭酸カルシウムと重質炭酸カルシウムを含有する塗布液の液濃度を60%以上でブレードコーターにより塗布後、スーパーカレンダー処理後の塗層面の水銀圧注入法により測定した直径 $0.5\mu\text{m}$ 以下の全空隙の容積が 0.05ml/g 以上とすることによって達せられる。

【0011】以下、本発明について詳述する。本発明で使用する凝集性軽質炭酸カルシウムとは、軽質炭酸カル

シウムを合成する際に微粒の一次粒子を凝集させた二次粒子体であり、この凝集性軽質炭酸カルシウムは、一次粒子の軽質炭酸カルシウムがランダムに凝集したものである。このため、一次粒子間に細かい空隙が存在し、塗層全体においても空隙が増大する。ここで本発明者等は、このような二次粒子形状の凝集性軽質炭酸カルシウムの特定の粒径を有する物を、グラビア印刷用艶消し塗被紙に用いたところグラビア印刷時のインキの吸収性が良好で、比較的低い平滑性においてもミッシングドットが少なく、優れたグラビア印刷適性を得ることを確認した。このような凝集性軽質炭酸カルシウムを、より具体的に得る方法としては、水酸化カルシウム水懸濁液と石灰焼成キルン排ガスとの反応によって、水酸化カルシウム水懸濁液の濃度・温度及び炭酸ガス吹き込み量等を適宜調節することにより得ることが出来、得られた炭酸カルシウムは光透過式粒度分布測定装置（セイシン企業製：SHC5000）によって測定されるものである。ここで、平均粒子径が $1.3\mu\text{m}$ 未満では、白紙光沢が高すぎるためマット感が得られず、所望の白紙光沢を得るためスーパーカレンダーを弱くするとミッシングドットが極端に悪化する。

【0012】本発明では、上記凝集性軽質炭酸カルシウムとともに、平均粒子径が $2.0\mu\text{m}$ 以上である重質炭酸カルシウムを用いる。本発明で用いる重質炭酸カルシウムは、一般的には原石をクラッシャー、ハンマーミル、ミクロミル、ボールミル、ジェットミル、サンドミル等の機械的な手段によって乾式ないし湿式で粉碎し分級等により、スラリーまたは乾式粉末が得られるが、かかる特定の平均粒子径を得る方法としてはさらにサンドグライNDER等の処理することにより所望の物を得ることができる。ここで、重質炭酸カルシウムの平均粒子径が $2.0\mu\text{m}$ 未満では、上述の炭酸カルシウムと同様、白紙光沢が高すぎるため所望のマット感が得られない。

【0013】本発明では両炭酸カルシウムとも、上限については特に限定はしていないが、あまりにも大きい場合は、白紙光沢が低過ぎインキ光沢が出にくくなる、あるいは塗被液の保水性が低下し操作性上トラブルが生じやすくなる。また、凝集性軽質炭酸カルシウムはあまり大きくなると、凝集力が弱くなり粒度分布が安定しなくなるため、好ましくは $5\mu\text{m}$ 以下が望ましい。

【0014】本発明で用いる凝集性軽質炭酸カルシウムと重質炭酸カルシウムの配合量は顔料100重量部に対し50～90重量部配合される。ここで、配合量が50重量部未満では白紙光沢が高過ぎ、90重量部を越える場合は白紙光沢は低く迎えることが出来るが、残りの顔料をインキ光沢が発現しやすいサチンやカオリン等を配合したとしてもインキ光沢が低すぎ刷り上がり感が劣る結果となる。

【0015】さらに、両炭酸カルシウムの合計配合量50～90重量部において凝集性軽質炭酸カルシウムと重

質炭酸カルシウムの配合比率は1：1～1：8とする必要がある。ここで、配合比率が1：1～1：8以外の場合には、先にも説明したように、白紙光沢が高過ぎる、あるいは白紙光沢が低く迎えることが出来たとしても、インキ光沢が発現しにくい結果となる。さらには、ミッシングドットの発生が多くなる等グラビア印刷の適正が得られない。本来、インキ光沢及びミッシングドットについては粒子径が細かく空隙量が多い方が良化する。このため、これらの物性をアップさせるには重質炭酸カルシウムよりも凝集性軽質炭酸カルシウムの配合比率を増やす方が効果的であるが、白紙光沢を40%以下に迎えるためには重質炭酸カルシウムの配合比率をある程度多めにする必要がある。そして、この最適配合比率が、1：1～1：8であることを本発明者等は見出した。

【0016】本発明では、塗布液の液濃度を60%以上でブレードコーターにより塗布する必要がある。塗布液の液濃度が60%未満では、凝集性軽質炭酸カルシウムと重質炭酸カルシウムを多く配合するため保水性が低下しやすく、最終的にはスーパーカレンダーでは潰れにくく平滑性が低下し、ミッシングドットが悪化する。このため、液濃度については可能な限り高濃度にならなければならない。

【0017】本発明では、ブレードコーターにより塗布乾燥後、スーパーカレンダー処理によって白紙光沢を40%以下とし、さらに水銀圧注入法により測定した直径 $0.5\mu\text{m}$ 以下の全空隙の容積が 0.05ml/g 以上とすることを特徴とする。目的とするマット感を得るためには、スーパーカレンダー処理後に白紙光沢を40%以下、好ましくは30%以下が望ましいが、ここではさらにミッシングドットの良好なグラビア適性を得るために、水銀圧注入法により測定した直径 $0.5\mu\text{m}$ 以下の全空隙の容積が 0.05ml/g 以上とすることがある。

【0018】先にも説明したように、グラビア印刷は、まず版全体にインキを与え、次にドクターで画線部以外のインキを掻き取り、凹部に溜まったインキを加圧下で紙にスムーズに、且つ均一に転移するためには紙表面が滑らかであることが必要で、紙自体に凹凸があり、インキに接触するところもあれば、接触しない所もあるというのでは綺麗な印刷はできない。従って、スムースター平滑度計やベック平滑度計のように空気の流出の度合で平滑性を測る方法では、実際のグラビア印刷とは、相関が強いとは言え切れず、むしろ本発明で規定するように水銀圧注入法の方が、よりグラビア印刷時の紙とインキとの関係に近いものであることを確認した。即ち、水銀圧注入法により測定した直径 $0.5\mu\text{m}$ 以下の全空隙の容積が 0.05ml/g 未満の場合には、ミッシングドットの良好なグラビア適性を得ることができない。

【0019】ここで具体的に、水銀圧注入法により測定した直径 $0.5\mu\text{m}$ 以下の全空隙の容積が 0.05ml

／g以上にするには、強スーパーカレンダー処理とする以外に、先に説明したように可能な限り塗布液を高濃度化する。配合面からは、白紙光沢を40%以下とする範囲内において凝集性軽質炭酸カルシウムの比率を上げる、あるいは微粒顔料を併用する、あるいはこれらを適宜組み合わせることによって達成される。

【0020】本発明では、凝集性軽質炭酸カルシウムと重質炭酸カルシウムを用いることを特徴とするが、本発明の処方範囲内において、その他の顔料としてはカオリン、クレー、サチンホワイト、水酸化アルミニウム、酸化亜鉛、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、シリカ、活性白土、レーキ、プラスチックピグメント等が挙げられる。もちろん、本発明で規定する以外の炭酸カルシウムを使用してもかまわない。

【0021】本発明に用いられるバインダーとしては、スチレン・ブタジエン系、酢ビ・アクリル系、エチレン・酢ビ系、ブタジエン・メチルメタクリル系、酢ビ・ブチルアクリレート系等の各種共重合体、ポリビニルアルコール、無水マレイン酸共重合体、イソブテン・無水マレイン酸共重合体、アクリル酸・メチルメタクリレート系共重合体等の合成系接着剤、酸化澱粉、エーテル化澱粉、エステル化澱粉、酵素変性澱粉やそれらをフラッシュドライして得られる冷水可溶性澱粉、カゼイン、大豆蛋白等の天然系接着剤などのような一般に知られた接着剤が挙げられ、これらを併用してもかまわない。

【0022】また、必要に応じて、増粘剤、保水剤、耐水化剤、着色剤等の通常の塗被紙用顔料に配合される各種助剤が適宜使用できる。本発明において、顔料を主成分とする塗布液とは、顔料とバインダー、その他添加剤

<塗液配合>

・凝集性軽質炭酸カルシウム（平均粒径1.5μm）	： 25.0部
・重質炭酸カルシウム（平均粒径2.5μm）	： 45.0部
・市販2級カオリン（ヒューパ社製ハイドラスパース）	： 30.0部
・市販磷酸エステル化澱粉（日本食品加工社製MS4600）	： 4.0部
・市販SBRラテックス（旭化成社製L-1795）	： 13.0部
・市販ポリアクリル酸系分散剤（東亜合成社製アロンT40）	： 0.1部
・水酸化ナトリウム	： 0.1部

【0027】次に、この塗被紙を白紙光沢が40%以下となるようにスーパーカレンダーで処理し、目的とするグラビア印刷用艶消し塗被紙を得た。得られた塗被紙を島津制作所製‘オートボア9220型’で直径0.5μm以下の全空隙の容積を測定し、空隙量を求め、結果を表に示した。

【0028】実施例2

実施例1において、凝集性軽質炭酸カルシウムの平均粒径を1.3μmとする以外は、実施例1と全く同一の方法で行った。

【0029】実施例3

実施例1において、重質炭酸カルシウムの平均粒径を2.0μmとする以外は、実施例1と全く同一の方法で

と共に水に溶解もしくは分散せしめた液であって、最終の液濃度が60重量%以上のものを言う。

【0023】本発明で使用される原紙としては、メカニカルパルプ・ケミカルパルプ及びこれらを含む新聞・雑誌等を脱墨して得られる故紙パルプ等が単独あるいは任意の比率で混合して用いられ、必要に応じて通常の製紙用填料・紙力増強剤・歩留まり向上剤及びサイズ剤等を添加したパルプ組成物をシングルワイヤーあるいはツインワイヤーを有する通常の抄紙機によって抄造される。

【0024】

【作用】特定の粒径を有する凝集性軽質炭酸カルシウムと重質炭酸カルシウムを用いた塗布液の液濃度を60%以上でブレードコーターにより塗布後、スーパーカレンダー処理によって、塗層面の水銀圧注入法により測定した直径0.5μm以下の全空隙の容積が0.05ml/g以上とすることによって、インキ光沢が高く、しかもミッシングドットが極めて少なく、網点再現性に優れたグラビア印刷用艶消し塗被紙が得られる。

【0025】

【実施例】本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、以下に示す部および%はいずれも重量基準である。

【0026】実施例1

市販の上質紙に、絶乾の塗布量が表面13g/m²・裏面15g/m²となるように以下の塗液配合（凝集性軽質炭酸カルシウムと重質炭酸カルシウムの配合量＝70部、配合比＝1：1.8）を62%で調整し、ブレードコーターを用い、塗布速度800m/分で両面塗布した。

行った。

【0030】実施例4

実施例1において、凝集性軽質炭酸カルシウムの配合量を15部、重質炭酸カルシウムの配合量を35部（凝集性軽質炭酸カルシウムと重質炭酸カルシウムの配合量＝50部、配合比＝1：2.3）、カオリンを50部とする以外は、実施例1と全く同一の方法で行った。

【0031】実施例5

実施例1において、凝集性軽質炭酸カルシウムの配合量を35部、重質炭酸カルシウムの配合量を55部（凝集性軽質炭酸カルシウムと重質炭酸カルシウムの配合量＝90部、配合比＝1：1.6）、カオリンを10部とする以外は、実施例1と全く同一の方法で行った。

【0032】実施例6

実施例1において、凝集性軽質炭酸カルシウムの配合量を35部、重質炭酸カルシウムの配合量を35部（凝集性軽質炭酸カルシウムと重質炭酸カルシウムの配合量70部、配合比＝1：1）、とする以外は、実施例1と全く同一の方法で行った。

【0033】実施例7

実施例1において、凝集性軽質炭酸カルシウムの配合量を10部、重質炭酸カルシウムの配合量を80部（凝集性軽質炭酸カルシウムと重質炭酸カルシウムの配合量＝90部、配合比＝1：8.0）、カオリンを10部とする以外は、実施例1と全く同一の方法で行った。

【0034】比較例1

実施例1において、凝集性軽質炭酸カルシウムの平均粒径を1.1 μ mとする以外は、実施例1と全く同一の方法で行った。

【0035】比較例2

実施例1において、重質炭酸カルシウムの平均粒径を1.7 μ mとする以外は、実施例1と全く同一の方法で行った。

【0036】比較例3

実施例1において、凝集性軽質炭酸カルシウムの配合量を39部、重質炭酸カルシウムの配合量を31部（凝集性軽質炭酸カルシウムと重質炭酸カルシウムの配合量70部、配合比＝1：0.8）、とする以外は、実施例1と全く同一の方法で行った。

【0037】比較例4

実施例1において、凝集性軽質炭酸カルシウムの配合量を7部、重質炭酸カルシウムの配合量を63部（凝集性軽質炭酸カルシウムと重質炭酸カルシウムの配合量70部、配合比＝1：9.0）、とする以外は、実施例1と全く同一の方法で行った。

【0038】比較例5

実施例1において、凝集性軽質炭酸カルシウムの配合量を39部、重質炭酸カルシウムの配合量を31部（凝集

性軽質炭酸カルシウムと重質炭酸カルシウムの配合量＝70部、配合比＝1：0.8）、とする以外は、実施例1と全く同一の方法で行った。

【0039】比較例6

実施例1において、凝集性軽質炭酸カルシウムの配合量を7部、重質炭酸カルシウムの配合量を63部（凝集性軽質炭酸カルシウムと重質炭酸カルシウムの配合量＝70部、配合比＝1：9.0）、とする以外は、実施例1と全く同一の方法で行った。

【0040】評価方法

実施例及び比較例で得られた印刷用顔料塗被紙について、以下の項目についてチェックし、総合評価した。結果を表1及び表2に示す。

【0041】1）白紙光沢（%）

JIS-P8142に従い、村上式光沢度計を用い角度75°で測定した。

【0042】2）印刷光沢（%）

大蔵省印刷局型グラビア印刷試験機にて墨色印刷後、村上式光沢度計を用い角度60°で測定した。

【0043】3）ミッシングドット（%）

大蔵省印刷局型グラビア印刷試験機にて墨色印刷後、10%網点のミッシングドット率を肉眼にて評価した。数値が小さい程良い。

【0044】（5）空隙量

島津制作所製‘オートポア9220型’で直径0.5 μ m以下の全空隙の容積を測定した。

【0045】6）総合評価

総合評価は上記5項目に基づき総合的に判断した。評価基準は◎とても優れる、○優れる、△やや問題あり及び×問題ありとし、○以上を市場でも問題なく通用するレベルとし合格とした。以上の評価結果を、実施例を表1に、比較例を表2に示す。

【0046】

【表1】

	粒径(μ m)		配合量 (部)	配合比	イン光 (%)	ミッシング ドット(%)	空隙量 (ml/g)	総合 評価
	軽加	重加						
1	1.5	2.5	70	1.8	852	0.2	0.12	◎
2	1.3	"	"	"	54	0.1	0.08	○
3	1.5	2.0	"	"	54	0.1	0.09	○
4	"	2.5	50	2.3	351	0.5	0.06	○
5	"	"	90	1.6	657	0.1	0.10	○
6	"	"	70	1.0	051	0.5	0.20	○
7	"	"	90	8.0	051	0.5	0.06	○

*軽加：凝集性軽質炭酸カルシウムを示す。

重加：重質炭酸カルシウムを示す。

配合量：凝集性軽質炭酸カルシウムと重質炭酸カルシウムの合計の配合量を示す。

配合比：凝集性軽質炭酸カルシウム1に対する重質炭酸カルシウムの比を示す。

【0047】

【表2】

	粒径(μm)		配合量 (部)	配合比	イン光 (%)	ミッシング トット(%)	空隙量 (ml/g)	総合 評価
1	1.1	2.5	70	1.8	48	1.5	0.04	Δ
2	1.5	1.7	"	"	46	2.1	0.03	Δ
3	"	2.5	45	3.5	45	3.8	0.02	\times
4	"	"	95	1.7	35	3.4	0.03	\times
5	"	"	70	0.8	38	3.3	0.02	\times
6	"	"	70	9.0	37	2.9	0.01	\times

* 軽加：凝集性軽質炭酸カルシウムを示す。

重加：重質炭酸カルシウムを示す。

配合量：凝集性軽質炭酸カルシウムと重質炭酸カルシウムの合計の配合量を示す。

配合比：凝集性軽質炭酸カルシウム1に対する重質炭酸カルシウムの比を示す。

【0048】

【発明の効果】上記実施例から明かなように本発明のごとく、白紙光沢が40%以下であるグラビア印刷用艶消し塗被紙において、平均粒子径が1.3 μm 以上である二次粒子形状の凝集性軽質炭酸カルシウムと平均粒子径が2.0 μm 以上である重質炭酸カルシウムの配合量が顔料100重量部に対し50～90重量部であり、且つ該凝集性軽質炭酸カルシウムと重質炭酸カルシウムの配

合比率が1:1～1:8とするものである。さらには、該凝集性軽質炭酸カルシウムと重質炭酸カルシウムからなる塗布液の液濃度を60%以上でブレードコーターにより塗布後、スーパーカレンダー処理後の塗層面の水銀圧注入法により測定した直径0.5 μm 以下の全空隙の容積が0.05ml/g以上とすることによって達せられる。